

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-286886

(43)Date of publication of application : 17.11.1989

(51)Int.Cl.

B41M 5/00
D21H 1/34

(21)Application number : 63-117849

(71)Applicant : KANZAKI PAPER MFG CO LTD

(22)Date of filing : 13.05.1988

(72)Inventor : KOUKICHI SHIYUNICHIROU
YAMORI TSUNEFUMI
SHIKU SHIGEKAZU
FUJIOKA HIROYOSHI

(54) PRODUCTION OF RECORDING SHEET

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide excellent writability, absorptivity, drying properties and fixing properties for water-based inks by coating a base with a solution of an ionizing radiation-curable type hydrophilic monomer or oligomer in a hydrophilic solvent, and irradiating the applied material with ionizing radiations while the solid content is in a specified concentration range, thereby providing a recording layer.

CONSTITUTION: A coating composition prepared by dissolving or dispersing an ionizing radiation-curable type hydrophilic monomer and/or hydrophilic oligomer (prepolymer) in a hydrophilic solvent is applied to a base to provide a coat layer, and while the solid content of the coat layer is in the range of 10-95wt.%, the layer is irradiated with ionizing radiations to provide a recording layer. If the solid content at the time of irradiation is more than 95wt.%, writability and fixing and drying properties for water-based inks are markedly lowered. If the solids content at the time of irradiation is less than 10wt.%, a large quantity of energy is required for drying the hydrophilic solvent left after irradiation with the ionizing radiations. The coating weight of the coating composition, as solids, is 0.1-20g/m². Where the ionizing radiations are electron rays, the quantity thereof is desirably 0.1-20Mrad. Where the ionizing radiations are UV rays, it is necessary to blend a sensitizer with the coating composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

⑫ 公開特許公報(A)

平1-286886

⑤ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成1年(1989)11月17日

B 41 M 5/00
D 21 H 1/34Z-7915-2H
C-7003-4L

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑥ 発明の名称 記録用シートの製造方法

⑪ 特 願 昭63-117849

⑫ 出 願 昭63(1988)5月13日

⑬ 発 明 者 向 吉 俊 一 郎 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎製紙株式会社神崎工場内

⑭ 発 明 者 矢 守 恒 文 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎製紙株式会社神崎工場内

⑮ 発 明 者 珠 久 茂 和 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎製紙株式会社神崎工場内

⑯ 発 明 者 藤 岡 弘 斉 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎製紙株式会社神崎工場内

⑰ 出 願 人 神崎製紙株式会社 東京都千代田区神田小川町3丁目7番地

⑱ 代 理 人 弁理士 蓮 見 勝

明 細 書

1. 発明の名称 記録用シートの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 支持体上に電離放射線硬化型の親水性モノマー又は/及び親水性オリゴマー(プレポリマー)を親水性の溶媒に溶解又は分散させた塗布組成物を塗布して塗布層を設け、該塗布層の固形分濃度が10~95重量%の範囲にある状態で電離放射線を照射することにより記録層を形成することを特徴とする記録用シートの製造方法。

(2) 塗布層の固形分濃度が20~70重量%の範囲にある状態で電離放射線を照射する請求項(1)記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、水性インクによる記録適性に優れたシートに関し、特に水性ペンによる筆記適性やインクジェット、ペンプロッター等の水性インクを用いる各種プリンター用としても優れた

適性を有する記録用シートに関する。

(従来の技術)

プラスチックフィルム、金属蒸着紙、金属箔、フィルムラミネート紙等は現在各分野で利用されているが、水性インクによる記録適性に劣るため用途によっては問題が生じる場合がある。

例えば、プラスチックフィルムはオーバーヘッドプロジェクター(以下OHPと略す)で用いる投影用の記録用シートとして広く使用されている。プラスチックフィルム製のシートを用いると、ゼロックスのような電子複写機によって容易に書籍、文献等から文字や図面を複写して、OHPにより鮮明な投影像を得ることができる。しかし、このような複写機による文字や図面は一般に単色であり、視覚的に訴えるためには、カラー化することが効果的である。

ところが、通常のポリエチレンテレフタレート等のプラスチックフィルムシートを用いる場合、カラー化のためにはこの上に着色フィルムを貼り付けたり、油性ペンで筆記、着色する必要がある、

水性ペンや水性マーカーで筆記、着色が出来ない
 難点があった。更に、水性インクを用いるインク
 ジェットプリンターや水性ペンプロッター等でも
 十分な記録が得られない問題があった。

従来、電子複写機によるトナーの定着性や画像
 濃度を改良するためにプラスチックフィルム上に
 ポリエステル等の樹脂を塗布したものがOHP用
 フィルムとして市販されているが、このようなフ
 ィルムは水性インクでの筆記性、乾燥性に劣り、
 吸収性、定着性が全くないという難点がある。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、上記の如き問題点を解決し、つまり
 記録層が耐水性を保持し且つ水性インクを用いた
 筆記具による筆記性、吸収性、乾燥性、定着性に
 優れ、水性ペンや水性マーカー、万年筆等による
 筆記、着色ができ、更に水性インクを利用したイ
 ンクジェットプリンターやペンプロッター等によ
 る優れた印字、印画が可能な記録用シートを提供
 することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

用するのが望ましい。

本発明で使用する電離放射線硬化型の親水性
 のモノマー及び親水性のオリゴマー（プレポリマ
 ー）は特に限定するものではないが、具体的には
 下記のようなものが挙げられる。

(a) 単官能のモノマー或いはオリゴマー（プレ
 ポリマー）；

(イ) (メタ) アクリル酸や、 $\text{CH}_2=\text{CR} \cdot \text{COO} \cdot$
 $(\text{CH}_2 \cdot \text{CHR} \cdot \text{COO})_n \cdot \text{H}$ ($1 \leq n \leq 20$, Rは
 水素原子又はメチル基を示す) で表される
 (メタ) アクリル酸ダイマー、(メタ) ア
 クリル酸トリマー等のエチレン性不飽和モノ
 カルボン酸、又はエチレン性不飽和ポリ
 カルボン酸等で表されるカルボキシル基
 を含有する単官能モノマー、及びこれらの
 アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン
 塩等のカルボン酸塩基を含有する単官能モ
 ノマー。

(ロ) エチレン性不飽和(メタ) アクリルアミ
 ド又はアルキル置換(メタ) アクリルアミ

ド、N-ビニルピロリドン等で代表される
 アミド基含有単官能モノマー。
 (ハ) 脂肪族又は芳香族ビニルスルホン酸類で
 代表されるスルホン酸基含有単官能モノマ
 ー、及びこれらのアルカリ金属塩、アンモ
 ニウム塩、アミン塩等のスルホン酸塩基含
 有単官能モノマー。
 (ニ) 2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレ
 ート等のOH基含有単官能モノマー。
 (ホ) グリシジル(メタ) アクリレート等のエ
 ポキシ基含有単官能モノマー。
 (ヘ) 4級アンモニウム塩基含有単官能モノマ
 ー。
 (ト) 親水性セグメント、例えばポリN-メチ
 ロールアクリルアミド、ポリ2-ヒドロキ
 シエチルメタクリレート、ポリエチレング
 リコール等の片末端に(メタ) アクリロイ
 ル基を持つ親水性マクロモノマー。

(作用)

本発明で用いる支持体については特に限定され
 ず、プラスチックフィルム類、金属箔類、金属蒸
 着紙、フィルムラミネート紙、コート紙、普
 通紙等が例示され、これらの水性インクに対する
 記録性を改良することが出来るが、特にOHP用
 として使用する場合は、透明性の点から主にブラ
 スチックフィルムが使用される。プラスチックフ
 ィルムとしてはポリプロピレン、ポリエチレン、
 ポリカーボネート等を挙げることができるが、電
 子複写機を使用する場合には、特にポリエステル、
 ポリサルフォン、セルロースエステル、ポリアミ
 ド、ポリイミド等の耐熱性に優れたフィルムを使

用するのが望ましい。

(ハ) 脂肪族又は芳香族ビニルスルホン酸類で
 代表されるスルホン酸基含有単官能モノマ
 ー、及びこれらのアルカリ金属塩、アンモ
 ニウム塩、アミン塩等のスルホン酸塩基含
 有単官能モノマー。

(ニ) 2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレ
 ート等のOH基含有単官能モノマー。

(ホ) グリシジル(メタ) アクリレート等のエ
 ポキシ基含有単官能モノマー。

(ヘ) 4級アンモニウム塩基含有単官能モノマ
 ー。

(ト) 親水性セグメント、例えばポリN-メチ
 ロールアクリルアミド、ポリ2-ヒドロキ
 シエチルメタクリレート、ポリエチレング
 リコール等の片末端に(メタ) アクリロイ
 ル基を持つ親水性マクロモノマー。

(b) 多官能のモノマー又はオリゴマー（プレポ
 リマー）；

(イ) エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート等で代表される多価アルコール類と複数の(メタ)アクリル酸のエステル。さらに、ポリエーテルを骨格として、両端にジイソシアネートを介在させて水酸基を内含する(メタ)アクリレートを結合させたポリエーテルウレタン(メタ)アクリレート。なお、上記ポリエーテルは $-(M-O)-$ の繰り返し単位を有するポリマーであり、Mはメチレン基、ポリメチレン基、及びそれらの誘導体のいずれかであり、単一のものであっても良いし2種以上が含まれていても良いが、炭素数が多くなると一般に親水性が低下するためメチレン基やエチレン基が好ましい。

また、合成高分子化合物としては、完全酸化ないしは部分酸化のポリビニルアルコール等が挙げられる。

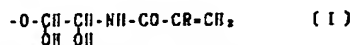
(ニ) (メタ)アクリロイル基、ハロアルキル(メタ)アクリロイル基、N-メチロールアクリルアミドから選ばれる少なくとも1種の官能基を複数個有するポリビニルアルコール等。これらのモノマー或いはオリゴマー(プレポリマー)は単独でも使用できるし適宜混合して使用しても良いが、硬化密度が高くなり過ぎると水性インキによる筆記性が低下し、硬化密度が低過ぎると塗膜強度が低下し且つ耐水性も低下してくるため、官能基の数や分子量等を考慮して選択することが必要である。

これらのモノマー或いはオリゴマー(プレポリマー)は親水性の溶媒に溶解又は分散させて塗布組成物とする。

親水性の溶媒としては水、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等が例示される。

(ロ) N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド。

(ハ) アクリルアミド若しくはアクリルアミド誘導体と、グリオキサール等の(ジ)アルデヒド類とを溶媒の存在下で反応させることによって側鎖に放射線反応性の官能基として少なくとも下記(1)式



(Rは水素原子又はメチル基を示す)

を複数個導入した天然又は合成の水溶性高分子化合物。

なお、天然の高分子化合物としては、カゼイン、ゼラチン、澱粉系多糖類(デキストリン、可溶性澱粉、α化澱粉、プリラン等)とその誘導体及びセルロース誘導体(ニトロセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等)がある。

しかし、安全性や管理のし易さと云う点では水を使用するのが好ましい。また、これらのモノマー或いはオリゴマー(プレポリマー)は親水性の溶媒に溶解或いは分散させても良いが、一般に溶解させた方が透明で強固な塗膜が得られ易いので好ましい。

さらに、上記塗布組成物には必要に応じて、例えば帯電防止剤、滑剤、分散剤、染料、顔料、アンチブロッキング剤、湿潤剤、レベリング剤、消泡剤等の添加剤また前述した以外の電離放射線硬化型のモノマー或いはオリゴマー(プレポリマー)や非電離放射線硬化型樹脂を本発明の効果を阻害しない範囲で添加することも出来る。

上記塗布組成物の濃度は電離放射線を照射する際に10~95重量%、より好ましくは20~70重量%となるように調整する。因みに、電離放射線を照射する際の濃度が95重量%より高いと水性インキの筆記性、定着・乾燥性が著しく低下する。一方、10重量%より低いと電離放射線を照射した後に残存する親水性の溶媒の乾燥に多大のエネルギーを

必要とし、経済的に不利になるばかりか、塗膜の強度や耐水性も低下しさらにはインキの定着性も不十分となる。

本発明の記録層用塗布組成物は支持体の少なくとも片面に塗布されるが、この場合の塗布手段は一般公知の、例えばバーコーター、ロールコーター、エアーナイフコーター、グラビアコーター等の塗工機が用いられる。

上記塗布組成物の塗布量は固形量で0.1～20 g/m²、より好ましくは0.2～10 g/m²の範囲である。因みに、0.1 g/m²未満では本発明の所望とする効果を得ることが難しく、20 g/m²を越えるとその効果が飽和状態となり無意味である。

尚、支持体の塗布面は予め必要に応じてアンカーコート処理、コロナ放電処理、放射線処理、プラズマ処理等によって前処理し、塗布面のぬれやすさを改良したり、記録層の密着性を改良することができる。

本発明の方法では上述のようにして形成された塗布組成物層を電離放射線の照射により硬化させ

るが、電離放射線としては、例えば電子線、紫外線、α線、β線、γ線、X線等が挙げられる。α線、β線、γ線及びX線は人体への危険性といった問題が付随するため、取り扱いが容易で、工業的にもその利用が普及している電子線や紫外線が好ましく用いられる。

電子線を使用する場合、照射する電子線の量は0.1～20 Mrad程度の範囲で調節するのが望ましい。0.1 Mrad未満では十分な照射効果が得られず、20 Mradを越えるような照射は支持体、特に紙やある種のプラスチックを劣化させる恐れがあるため好ましくない。電子線の照射方式としては、例えばスキニング方式、カーテンビーム方式、ブロードビーム方式等が採用され、電子線を照射する際の加速電圧は100～300 kV程度が適当である。尚、電子線照射方式は、紫外線照射に比べて生産性が高く、増感剤添加による臭気、着色の問題がなく、さらに均一な架橋構造をとりやすいといった利点がある。

紫外線を使用する場合には、塗布組成物中に増

感剤を配合する必要がある、例えばチオキサントン、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテルキサントン、ジメチルキサントン、ベンゾフェノン、アントラセン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジフェニルジスルフィド、アントラキノ、1-クロロアントラキノ、2-エチルアントラキノ、2-ter-ブチルアントラキノ、N, N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン等の増感剤の一種以上が適宜配合される。

尚、増感剤の使用量は塗布組成物中の電離放射線硬化型モノマー/オリゴマー（プレポリマー）に対して0.2～10重量%、好ましくは0.5～5重量%程度の範囲で調節するのが望ましい。さらに、このような増感剤に加えて硬化を促進するために、例えばトリエタノールアミン、2-ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノ安息香酸、ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、ジオクチルアミノ安息香酸、ジメチルアミノ安息香酸ラウリル等の

第三級アミン類を塗布組成物中の電離放射線硬化型モノマー/オリゴマーに対して0.05～3重量%程度配合することもできる。

紫外線照射用の光源としては、1～50個の紫外線ランプ（例えば数mmHgから約10気圧までの動作圧力を有する低圧、中圧、高圧水銀ランプ）、キセノンランプ、タンダステンランプ等が用いられ、5000～8000 μW/cm²程度の強度を有する紫外線が好ましく照射される。

本発明においては、塗布層が親水性の溶媒を含有した状態で電離放射線が照射されるが、この際親水性の溶媒は一部又は全部が蒸発することになるが、電離放射線を照射後になお塗膜がべたつくようであれば、さらに乾燥工程を設けて乾燥させることが好ましい。

本発明による製造方法で得られた記録用シートが水性インキによる記録性に優れ且つ耐水性を有する理由としては必ずしも明らかではないが、以下のように想定される。

即ち、親水性のモノマー或いは/及びオリゴマ

ー (プレポリマー) は電離放射線の照射により重合及び架橋反応を起こすが、この際、親水性の溶媒が存在するために架橋反応によって架橋密度が高くなるのを程良く抑制し、適度な架橋密度を有する親水性の網目構造が記録層に形成されるものと推定される。さらに、親水性の溶媒は電離放射線の照射によりその一部又は全部が瞬時に蒸発するが、この時記録層中に均一な微孔が形成されるものと考えられる。このようにして形成された微孔を通じて、水性インキは速やかに吸収され、親水性の網目構造内に保持・定着するために、水性インキによる筆記性及び定着・乾燥性に優れるものと考えられる。なお、この塗膜は架橋構造を有しているので耐水性にも優れるものである。

(実施例)

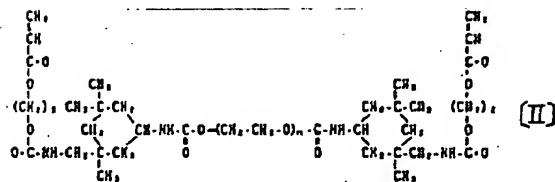
以下に実施例を示し本発明をより具体的に説明するが、勿論これらに限定されるものではない。なお、特に断らない限り例中の「部」及び「%」はそれぞれ「重量部」及び「重量%」を示す。

実施例1～5、比較例1～4

実施例1と同様の塗布組成物を用い、実施例1と同様に塗布した後、100℃で2分間乾燥し、水分を完全に蒸発させた後、実施例1と同様にして電子線を照射した(比較例1)。

アクリルアミド40部、ポリエチレングリコールジアクリレート(KAYARAD PEG400DA; 日本化薬製)10部及び水664部よりなる固形分濃度7%(含水率93%)の塗布組成物。なお、電子線照射後もべたつきが残っていたために100℃で2分間乾燥を行った(比較例2)。

下記〔Ⅱ〕式の構造を有する親水性のプレポリマー(ENT2000; 関西ペイント製)30部、アクリルアミド10部、ポリエチレングリコールジアクリレート(KAYARAD PEG400DA; 日本化薬製)10



(n=45)

熱硬化性樹脂のアンカーコート処理を施したポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ100μm)上に、下記の混合塗布組成物を乾燥重量が4g/m²となるように塗布し、ついで電子線照射装置(エレクトロカーテンCB150; ESI社製)を用いて5Mradの電子線を照射して9種類の記録用シートを得た。

(塗布組成物)

アクリルアミド40部、ポリエチレングリコールジアクリレート(KAYARAD PEG400DA; 日本化薬製)10部及び水21部よりなる固形分濃度70%(含水率30%)の塗布組成物(実施例1)。

アクリルアミド40部、ポリエチレングリコールジアクリレート(KAYARAD PEG400DA; 日本化薬製)10部及び水50部よりなる固形分濃度50%(含水率50%)の塗布組成物(実施例2)。

アクリルアミド40部、ポリエチレングリコールジアクリレート(KAYARAD PEG400DA; 日本化薬製)10部及び水117部よりなる固形分濃度30%(含水率70%)の塗布組成物(実施例3)。

部及び水50部よりなる固形分濃度50%(含水率50%)の塗布組成物(実施例4)。

実施例4と同様の塗布組成物を用い、実施例4と同様に塗布した後、100℃で2分間乾燥し、水分を完全に蒸発させた後実施例1と同様にして電子線を照射した(比較例3)。

アクリル酸40部、ポリエチレングリコールジアクリレート(KAYARAD PEG400DA; 日本化薬製)10部及び水50部よりなる固形分濃度50%(含水率50%)の塗布組成物(実施例5)。

実施例5と同様の塗布組成物を用い、実施例5と同様に塗布した後、100℃で2分間乾燥し、水分を完全に蒸発させた後実施例1と同様にして電子線を照射した(比較例4)。

以上の如くして得られた9種類の記録用シートにつき、水性インキの筆記性、定着・乾燥性、耐水性、耐溶剤性、塗膜強度についてそれぞれ以下の如き評価方法によって評価を行い、その結果を表1に示した。

(水性インキの筆記性)

水性蛍光マーカー（コクヨ社製）を用いて記録用シートに筆記し、はじきの有無を目視判定した。

◎：はじきを全く生じなかった。

○：僅かにはじきはあるものの実用上問題のないレベルであった。

△：はじきがあり実用上問題のあるレベルであった。

×：はじきが著しく筆記が出来なかった。

〔水性インクの定着・乾燥性〕

水性蛍光マーカー（コクヨ社製）を用いて記録用シートに筆記した後指で軽くこすり、定着するまでの時間を評価した。

◎：5秒以内で定着していた。

○：60秒以内に定着し、実用上問題のないレベルであった。

△：定着に60秒～1時間を要し実用上問題を残した。

×：1時間を越えても定着せず指でこすると記録がとれた。

〔耐水性〕

スポイトで3滴の水を記録層上に滴下し、ガーゼで拭き取った後の記録層の損傷を評価した。

○：記録層に全く損傷がなかった。

×：記録層ごと全てが拭き取られた。

〔耐溶剤性〕

スポイトで3滴のエタノール及びトルエンを記録層上に滴下し、ガーゼで拭き取った後の記録層の損傷を評価した。

○：記録層に全く損傷がなかった。

×：記録層ごと全てが拭き取られた。

〔塗膜強度〕

記録用シートの塗膜を指でこすり塗膜面の損傷を評価した。

○：指で強くこすっても全く損傷がなかった。

△：指で強くこすると塗膜面が若干傷ついた。

（備考）表1の①～⑤は下記の通り。

①：水性インクの筆記性

②：水性インクの定着・乾燥性

③：耐水性

④：耐溶剤性〔（イ）＝エタノール、（ロ）

＝トルエン〕

⑤：塗膜強度

表1

	①	②	③	④ _(イ)	④ _(ロ)	⑤
実施例1	○	○	○	○	○	○
実施例2	◎	◎	○	○	○	○
実施例3	◎	◎	○	○	○	○
比較例1	×	×	○	○	○	○
比較例2	○	△	×	×	○	△
実施例4	◎	◎	○	○	○	○
比較例3	△	×	○	○	○	○
実施例5	◎	○	○	○	○	○
比較例4	×	×	○	○	○	○

（効果）

本発明による記録用シートは表1から明らかなように、水性インクの筆記性、定着・乾燥性に優れ、且つ耐水性、耐溶剤性、塗膜強度にも優れた記録層を有する記録用シートであり、又油性ペンによる筆記においても優れた筆記性、定着性を有するものであった。

さらに、本発明による記録用シートに水性ペン、水性マーカー及び油性ペンで筆記したものをOHPを用いてスクリーンに投影したところ鮮明且つコントラストの高い投影像が得られた。

特許出願人 神崎製紙株式会社